# Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Farbstoffe verschiedener Klassen.

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

BEI DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GROSSHERZOGLICH HESSISCHEN LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU GIESSEN

EINGEREICHT VON

KARL DÜRRSCHNABEL

AUS BASEL

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21

1907

# Über die
# Einwirkung der schwefligen Säure auf Farbstoffe verschiedener Klassen.

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

BEI DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GROSSHERZOGLICH HESSISCHEN LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU GIESSEN

EINGEREICHT VON

KARL DÜRRSCHNABEL

AUS BASEL

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21

1907

Genehmigt durch das Prüfungskollegium
am 4. I. 1907.
Referent: Prof. Dr. Elbs.

*Meiner lieben Mutter*

*in Dankbarkeit gewidmet.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154004_0273

# Theoretischer Teil.

Nach den bisher geltenden Anschauungen zeigt ein chemisches Individuum im Allgemeinen dann Farbstoffcharakter, wenn es entweder einen chinoïden Kern (z. B. Oxy-Flavone, Derivate des Dehydrothiotoluidins) enthält oder, wenn es auf den Typus eines Chinons oder Chinonimids zurückgeführt werden kann. Zu diesen letzteren Gruppen von Farbstoffen gehörten bisher die Triphenylmethanfarbstoffe, die Thiazine und Oxazine, die Induline und Safranine. In neuerer Zeit hatten sich durch die Forschungen von *v. Baeyer*[1]) neue Zweifel bezüglich der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe ergeben; ferner glaubte *Kehrmann*[2]) auf Grund seiner Untersuchungen die grosse Reihe der Thiazine und Oxazine als Thionium- und Oxoniumderivate unter den Typus des o-Chinons einreihen zu müssen, wie schon früher für die Induline versucht worden war. Es war somit ein Anreiz geboten, zu versuchen, ob durch Einwirkung von solchen Körpern, welche im Allgemeinen im Stande sind Chinonkerne in Benzolkerne zu verwandeln, ohne deren Molekül tiefgreifend zu zerstören, sich Verschiedenheiten in dem Verhalten der Farbstoffe ergeben würden. Zu denjenigen Körpern, welche in der beschriebenen, begrenzten Weise zerstörend auf Chinone einwirken, gehören im Allgemeinen alle Reduktionsmittel, doch war es von vornherein klar, dass man nicht wahllos bei der Anwendnng derselben verfahren durfte, wenn man Differenzierungen der Einwirkung erkennen wollte. Aus den gleichen Gründen wie man z. B. beim Studium von Oxydationserscheinungen nicht gleich die allerstärksten Oxydationsmittel anwenden wird, welche Zwischenprodukte der Einwirkung nicht erkennen lassen, wird man in diesem Falle von allen sehr energisch wirkenden Reduktionsmitteln absehen müssen. Es zeigt sich in der Tat, dass z. B. bei der Einwirkung des sehr energisch wirkenden Zinkstaubes

[1]) Berl. Berichte 38, 569 (1905).

[2]) Ann. d. Chemie 22, 1.

auf Farbstoffe der vorbezeichneten Art zunächst unterschiedlos Leukoverbindungen entstehen, die bei einigen in noch weitere Spaltstücke zerfallen, welche im günstigsten Falle nur für die Konstitution der Leukokörper, von denen sie abstammen, Anhaltspunkte geben können, nicht aber über die dazu gehörigen Farbstoffe selbst. Ich habe nun gefunden, dass wir in der schwefligen Säure ein Mittel besitzen, welches zu dem vorhin angeführten Zweck gut geeignet ist. Wenn man von allen bisherigen Anschauungen über die Konstitution der Vertreter der oben genannten Gruppen absieht und beliebige derselben der Einwirkung von schwefliger Säure unterwirft, so findet man, dass sie sich in Bezug auf die Endprodukte von Neuem in Gruppen ordnen lassen, die allerdings mit der bisherigen Gruppierung im Wesentlichen übereinstimmen. Es hat sich insbesondere ergeben, dass die bisher als orthochinoïd betrachteten Safranine sich scharf unterscheiden von den bisher als parachinoïd betrachteten Körpern der Thiazin- und Oxazingruppe, die sich in ihrem Verhalten wieder eng an die zweifellos parachinoïden einfachsten Vertreter der Chinonimide, die Indamine, anschliessen. Während diese letzteren ohne Ausnahme eine Reduktion zu Leukokörpern unter Eintritt von Sulfogruppen erleiden, also sauren Charakter annehmen, geben die ersteren in allen Fällen gefärbte Substanzen von Salzcharakter, die wohl zunächst aus Sulfiten der Farbstoffbasen bestehen, wie aus der reichlichen Abspaltung von Schwefeldioxyd beim Kochen der betreffenden Produkte mit verdünnten Säuren hervorgeht; es erfolgt aber bald eine partielle Oxydation zu Sulfat, dessen $SO_4$-Jonen dann natürlich direkt durch Chlorbarium fällbar sind, und zwar hat sich aus einer grossen Zahl von Analysen ergeben, dass diese Oxydation des Sulfits sich nur auf denjenigen Teil erstreckt, der in der ursprünglichen Substanz als saures Sulfit vorhanden war[1]), und der stets die Hälfte der Base in Anspruch nahm. Die primär entstehenden Körper haben dann vermutlich die Zusammensetzung: $(X)_2 SO_3 + 2.\ X.\ HSO_3 +$ Kristallwasser (wobei X den Rest einer Ammoniumbase analog $NH_4$ bedeutet), die analysierten Substanzen

[1]) Auch bei den später zu beschreibenden Sulfiten der Rosaniline, die sich leicht in einheitlicher Form darstellen lassen, bemerkt man eine erheblich grössere Oxydationsfähigkeit des sauren Sulfites gegenüber dem neutralen.

aber hatten ganz allgemein die Zusammensetzung: $(X)_2 SO_3 + 2.X. HSO_4 +$ Kristallwasser. Die nicht der Oxydation anheim gefallene schweflige Säure lässt sich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht austreiben.

Die grosse Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe zeigt andererseits ein eigenartiges Verhalten insofern, als es hier möglich ist, von den ungefärbten und sicher nicht chinoïden Carbinolen durch Einwirkung von schwefliger Säure zu ausgesprochenen Farbstoffen zu gelangen, ein Verhalten, welches also in direktem Gegensatz zu denjenigen Farbstoffklassen steht, deren Chinonnatur am wenigsten zweifelhaft ist. Diese Erscheinungen stehen im Einklang mit den Untersuchungen von *v. Baeyer,* nach welchen die Chinonstruktur der Triphenylmethanfarbstoffe fraglich erscheint.

Bezüglich der Art der Einwirkung der schwefligen Säure wurde in der Weise verfahren, dass bei denjenigen Farbstoffen, deren Basen sich isolieren lassen, diese in wässeriger oder alkoholischer Lösung oder Suspension in Reaktion gebracht wurden. Diejenigen Farbstoffe, die nur in Form von Salzen beständig sind, wurden mit schwefliger Säure und Natriumbisulfit behandelt.

### a. Triphenylmethanfarbstoffe.

Trotzdem die fuchsinschweflige Säure schon seit längerer Zeit bekannt ist, finden sich in der Literatur nur spärlich exakte Angaben über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Rosaniline und ihre Derivate. Die ersten genaueren Mitteilungen finden sich in einer Veröffentlichung von *Hantzsch und Osswald.*[1]) Die Substanzen, welche die genannten Forscher erhalten haben, waren keine normalen Salze der Basen, was auch der bisher geltenden Auffassung von der Struktur der Rosanilinsalze als Abkömmlinge eines Chinons gut entspricht. Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension von Pararosanilinchlorhydrat gewannen sie einen fast farblosen Körper, welchem sie folgende Konstitution zuschrieben:

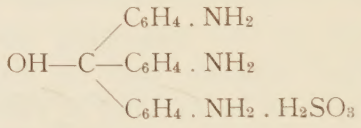
$$HSO_3—C(C_6H_4 . NH_2)(C_6H_4 . NH_2)(C_6H_4 . NH_2 . HCl) + 2\,H_2O$$

[1]) B. Berichte 33, 278, (1900).

Es war ja begreiflich, dass die schweflige Säure, der ja im allgemeinen eher die Eigenschaft zukommt, Chinone unter Reduktion in Benzolkerne zu verwandeln, nicht umgekehrt aus einem Benzolkern ein Chinonderivat erzeugen würde. Nachdem aber, wie bereits erwähnt, durch *v. Baeyer* die p-Chinonnatur der Triphenylmethanfarbstoffe in Frage gestellt wurde, erschien es mir nicht ohne Interesse, die Versuche von *Hantzsch und Osswald* ergänzend zu bearbeiten.

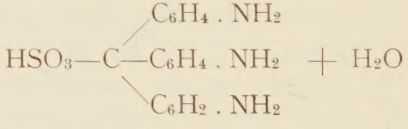
Die Triphenylcarbinolbasen vereinigen sich mit schwefliger Säure ausnahmslos zu farblosen Verbindungen, die grösstenteils gut krystallisieren und die Zusammensetzung normaler Bisulfite der Carbinole besitzen;

z. B.

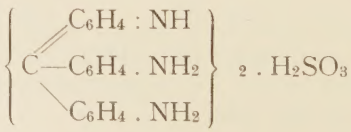


Saures Sulfit des Pararosanilins.

Es mag dahingestellt sein, ob dieselben nicht etwa die Zusammensetzung der von *Hantzsch* zuerst in wässeriger Lösung vermuteten Exosulfosäuren + Kristallwasser



besitzen, es ist aber aus deren Verhalten kein Umstand bekannt, der die letztere, etwas gezwungenere Annahme notwendig macht. Beim Erhitzen gehen diese farblosen, sauren Sulfite in Farbstoffe über, die bei denjenigen Basen, welche freie oder mono-substituierte Amidogruppen besitzen, wie das Rosanilin und das Triphenylrosanilin, prächtig kristallisiert und völlig beständig sind und die Zusammensetzung neutraler, chinoïder Sulfite besitzen, bei denen also das Carbinolhydroxyl ausgetreten ist:



Die Salze der völlig alkylierten Basen, wie die des Malachitgrüns und des Krystallviolets geben ebenfalls diesen chinoïden Typus in der Hitze in weniger ausgeprägter Weise, sie gehen aber beim Erkalten wieder in die farblose Form über, ein ähnliches Verhalten, wie es schon von *E. u. O. Fischer*[1]) für andere Salze der Malachitgrünbase beobachtet wurde. Diese farblosen Sulfite gehen beim Behandeln mit verdünnten Säuren ausnahmslos unter Abspaltung der schwefligen Säure in Farbstoffe über, eine Reduktion durch die schweflige Säure hat also nicht stattgefunden.

Die Bildung ausgeprägt chinoïder Salze durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Rosanilin- und Triphenylrosanilinbase lässt sich unter der bisherigen Annahme ihrer Struktur nur schwer verstehen; wenn schon die schweflige Säure etwa nicht reduzierend genug wirken sollte, um bestehende Chinonbindungen zu lösen, so scheint es doch nach dem ganzen chemischen Charakter dieses Körpers wenig wahrscheinlich, dass sie die Bildung eines Chinonkerns aus einem Benzolkern geradezu hervorrufen könne. Der allenfallsige Einwand, dass in diesem Falle die sauren Eigenschaften der schwefligen Säure ihre reduzierenden überwiegen, erscheint nur als eine in andere Worte gekleidete Beschreibung dieser schwer erklärlichen Vorgänge. Dass die reduzierenden Eigenschaften der schwefligen Säure trotz ihrer Bindung an den Rest der Rosanilinbasen keine Einbusse erlitten haben, kann man leicht daraus bemerken, dass alle diese Sulfite bei langem Liegen auch in geschlossenen Gefässen allmählich mehr oder weniger in Sulfate übergehen, wobei die Oxydation erfolgt auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure kann hier sicher nicht in der Weise erfolgen, dass sich unter vorhergehender Reduktion der Farbbase intermediär Sulfit der Leukobase bildet, welches sich wiederum zum Salz der Farbbase oxydiert, weil fertige Sulfate des p-Leukanilins und der übrigen Leukobasen der Triphenylmethanreihe auch bei sehr langem Liegen an der Luft nur eine minimale Oberflächenfärbung erleiden. — Wie schon im Vorstehenden erwähnt ist, übt die schweflige Säure andererseits anderen starken Farbstoffbasen gegenüber nicht eine salzbildende, sondern eine reduzierende Wirkung aus.

---

[1]) B. Berichte 12, 2348 (1879).

### b. Thiazine und Oxazine.

Die Thiazine und Oxazine, soweit ich dieselben untersucht habe, werden durch schweflige Säure ausnahmslos reduziert, unter Bildung gut krystallisierter Körper von dem Charakter schwacher Säuren, von denen die aus Methylenblau entstehende durch eine Anzahl Analysen die stets gleichbleibenden, auf eine Sulfondisulfosäure stimmende Zahlen ergeben hat. Durch Überführung dieses Produktes in den Farbstoff, die hier nur unter Einwirkung von Oxydationsmitteln stattfindet, erhält man einen Körper, der, wie vorauszusehen war, die Eigenschaften eines schwachen Säurefarbstoffes zeigt, insofern er von tannierter Baumwolle schlecht fixiert wird, dagegen Wolle in schwach saurem Bade in lebhaften Tönen von der Nuance des Methylenblaus anfärbt. Aus stark saurem Bade wird er weniger gut aufgenommen, wie dies seinem schwach sauren Charakter entspricht.

Ein Unterschied in dem Verhalten von Farbstoffen mit methylierten und nicht methylierten Amidogruppen hat sich in dieser Klasse nicht bemerklich gemacht. Eine geringe Menge Lauth'schen Violetts, welches ich mir infolge Mangels eingehender Literaturangaben mit vieler Mühe und grossem Materialaufwand hergestellt habe, zeigte der schwefligen Säure gegenüber genau das gleiche Verhalten; es tritt völlige Entfärbung ein.

Das untersuchte Oxazin, als welches ich den unter dem Namen Neublau oder Meldolablau bekannten Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und $\beta$-Naphtol wählte, verhielt sich ähnlich dem Methylenblau; es entstand eine schön krystallisierende Monosulfosäure, welche auch nur durch Oxydationsmittel wieder in Farbstoff übergeführt werden kann.

Die Tatsache, dass das in seinen äusseren Eigenschaften und in seiner empirischen Zusammensetzung vom Methylenblau so verschiedene Neublau von der schwefligen Säure prinzipiell in gleicher Weise verändert wird, weist erneut darauf hin, dass es sich um eine Reaktion des Farbstofftyps als solchen handelt. Ist also der parachinoïde Typus rein vorhanden, so wird man bei Einwirkung von schwefliger Säure immer eine Leukosulfosäure erwarten dürfen, gleichgültig, ob die betreffende Substanz vom Phenol oder Naphtol deriviert, ob sie wasserlöslich oder unlöslich ist.

### c. Indamine.

Es war natürlich von Interesse, wie sich der einfachste Typ der zweifellos parachinoïden Chinonimide bei der Einwirkung von schwefliger Säure verhalten würde. Die Resultate waren analog denen beim Methylenblau u. s. w., insofern als Reduktion unter Bildung von sauren Produkten eintrat, die bei den Indaminen mit freien Amidogruppen sich als Disulfosäuren und bei dem tetramethylierten Indamin als Monosulfosäure erwiesen. Die Erzielung krystallisierter Produkte aus den nicht methylierten Indaminen bot anfangs erhebliche Schwierigkeiten; ich fand später die Ursache darin, dass die schweflige Säure die Indamine zwar reduziert, dass aber, sei es durch die entstehende Schwefelsäure oder durch die schweflige Säure selbst eine Spaltung des noch nicht reduzierten Indamins eintritt, die unerquickliche Körpergemische liefert. Dagegen gelang die Isolierung der Sulfosäure mit grosser Leichtigkeit und in reichlicher Menge, als ich die Lösung der Indamine zunächst mit Natriumbisulfit versetzte. Beim Bindschedler'schen Grün, welches als ziemlich unempfindlich gegenüber Säuren bekannt ist, tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

### d. Safranine.

Wenn man schweflige Säure auf eine Lösung von Tolusafraninchlorhydrat einwirken lässt, so findet auch bei andauerndem Einleiten weder in der Kälte noch in der Hitze eine Entfärbung statt. Bei genügender Konzentration der Flüssigkeit scheiden sich hier aus dieser die fast unveränderten Chlorhydrate (die bei den Safraninen in schwach saurer Flüssigkeit erheblich schwerer löslich als in reinem Wasser sind) mit minimalem Schwefelgehalt ab, während erhebliche Mengen jonisierten Chlors nachweisbar sind. Kocht man aber mit Natriumbisulfitlösung, so folgt eine Umsetzung in die Sulfite, die durch genügenden Zusatz von Natriumbisulfit ausgesalzen werden und die die schon eingangs beschriebene Zusammensetzung $(X)_2 SO_3 + 2\,X.\,HSO_4 +$ Krystallwasser haben.

Das Verhalten der Safranine steht somit in einem eklatanten Gegensatz zu demjenigen der Thiazine und Oxazine, der ungezwungen nur durch eine Verschiedenheit der Konstitution, wie sie

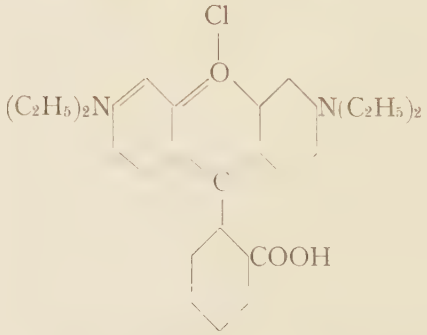
in der bisherigen Annahme der Safranine als Derivate eines o-Chinons und der anderen genannten Körperklasse als Derivate von p-Chinonen ihren Ausdruck findet. Es würden dagegen die, auch von anderer Seite angefochtenen Theorien von *Kehrmann*, wonach Thiazine und Oxazine als Thionium- und Oxoniumsalze von o-Chinonen mit den Safraninen in Analogie treten würden, durch das ausgeprägt verschiedene Verhalten, welches diese Körperklassen bei gemässigter Reduktion zeigen, sehr an Wahrscheinlichkeit verlieren.

### e. Induline.

Die Induline, von denen nur eines der käuflichen, von der Firma Dahl & Cie. freundlichst zur Verfügung gestellten Produkte untersucht wurde, zeigen gegenüber der schwefligen Säure ein den Safraninen ähnliches Verhalten, so dass die schon früher von *Kehrmann* vertretene Anschauung, die Induline der Reihe der orthochinoïden Verbindungen zuzuzählen sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

### f. Rhodamine.

Die Rhodamine schliessen sich in ihrem Verhalten merkwürdigerweise eng an die orthochinoïd befundenen Körperklassen an; sie setzen sich mit Natriumbisulfit in chinoïde Sulfite um, die auch bezüglich Ihrer Oxydationsfähigkeit sich durchaus analog den in dieser Reihe beschriebenen Körpern verhalten, so dass man also den Rhodaminen das folgende Formelbild zu Grunde legen müsste:




Diese Formel würde auch ungezwungen erklären, dass der Säurerest in den Rhodaminen ungleich leichter abspaltbar ist, als bei einer der sonst hieher gehörigen Farbstoffklassen.

Auf Grund meiner Untersuchungen über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Farbstoffe, wäre man demnach in der Lage, einen neuen Farbstoff unbekannter Konstitution in eine bestimmte Gruppe von Farbstoffen einzureihen, was vielleicht im Hinblick auf die bisher noch nicht klassifizierten Schwefelfarbstoffe nicht ohne praktisches Interesse sein wird.

# Experimenteller Teil.

### Saures Sulfit des p-Rosanilins.

1 gr. p-Rosanilin wird in ca. 40 $cm^3$ Wasser suspendiert und gasförmige, schweflige Säure eingeleitet bis zur vollständigen Lösung (die Lösung besitzt eine orangegelbe Farbe.); hierauf wird die überschüssige schweflige Säure durch Kochen bis zum Eintritt der Rotfärbung verjagt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das saure Sulfit des p-Rosanilins in prächtigen, schwach rotgefärbten Krystallen aus, welche abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Ausbeute sehr gut.

Das saure Sulfit des p-Rosanilins ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; die wässerige Lösung wird auf Zusatz eines Aldehyds gefärbt. Beim Erhitzen auf 90° geht es in das chinoïde Salz über, indem es das Carbinolwasser verliert.

Der Gewichtsverlust für 0,4328 gr. Substanz, welche bei 90° getrocknet wurde, betrug 0,0230 gr.

Ber. für 1 $H_2O$: 4,65 %  Gef.: 5,31 %.

Bei höherem Erhitzen entweicht schweflige Säure und das saure Sulfit geht in das nachher zu beschreibende neutrale Sulfit über.

Die Analyse des sauren Sulfites des p-Rosanilins lieferte Resultate, welche der Formel

$$HO—C\begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases} + H_2SO_3$$

entsprechen.

I. 0,1841 gr. Substanz gaben 0,3958 gr. $CO_2$ und 0,0897 gr. $H_2O$

II. 0,1825 gr. Substanz gaben 0,3945 gr. $CO_2$, 0,0899 gr. $H_2O$ und 0,1105 gr. $BaSO_4$.

Für $C_{19}H_{19}N_3O + H_2SO_3$

| Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 58,91 % | 58,63 % | 58,95 % |
| H = 5,42 % | 5,46 % | 5,52 % |
| S = 8,26 % | — | 8,27 % |

## Neutrales Sulfit des p-Rosanilins.

Das oben beschriebene saure Sulfit wird in der ca. 40—50 fachen Menge Wasser suspendiert und aufgekocht, wobei es unter intensiver Rotfärbuug der Flüssigkeit in metallisch grün glänzende Krystalle übergeht. Man saugt noch heiss ab, wobei neutrales Sulfit des p-Rosanilins hinterbleibt.

Das neutrale Sulfit des p-Rosanilins ist sehr beständig; es zeigt beim Erhitzen im Ölbade auf 160° keinerlei Veränderung und wird auch durch anhaltendes Kochen mit Natriumkarbonat nicht merklich zersetzt; heisse Natronlauge dagegen führt es in Rosanilin über. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche auf die Formel

$$\left\{ C \begin{cases} \diagup\!\!\diagup C_6H_4 : NH \\ -C_6H_4 . NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 . NH_2 \end{cases} \right\}_2 . H_2SO_3$$

stimmen.

I. 0,1381 gr. Substanz lieferten 0,3510 gr. $CO_2$ und 0,0695 gr. $H_2O$.

II. 0,1866 gr. Substanz lieferten 0,4736 gr. $CO_2$ und 0,0919 gr. $H_2O$.

III. 0,1874 gr. Substanz lieferten 0,0718 gr. $BaSO_4$

IV. 0,1345 gr. Substanz lieferten 0,0479 gr. $BaSO_4$

Berechnet: C = 69,51 %
H = 5,49 %
S = 4,88 %

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 69,31 % | 69,21 % | — | — |
| H | 5,64 % | 5,52 % | — | — |
| S | — | — | 5,22 % | 4,90 % |

### Triamino-triphenylcarbinolleukoexosulfosäure (?).

1 gr. p-Rosanilin wird in möglichst wenig Wasser suspendiert und gasförmige, schweflige Säure eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach längerem Stehen scheidet sich die Sulfosäure in schwach gelb gefärbten, feinen Krystallen aus. Sie krystallisiert mit $3^1/_2$ Molekeln Krystallwasser, welches sie zum Teil beim Liegen leicht abgibt.

Die Analyse des frischen Präparates der Sulfosäure mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser lieferte folgende Werte:

0,0950 gr. Substanz gaben 0,1845 gr. $CO_2$ und 0,0545 gr. $H_2O$.

Für $C_{19}H_{19}N_3SO_3 + 3^1/_2 H_2O$

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 52,78 % | 52,96 % |
| H | 6,02 % | 6,43 % |

Die Analyse eines älteren Präparates, welches längere Zeit aufbewahrt wurde, lieferte folgende Zahlen:

0,2036 gr. Substanz gaben 0,4116 gr. $CO_2$, 0,1053 gr. $H_2O$ und 0,1124 gr. $BaSO_4$.

Für $C_{19}H_{19}N_3SO_3 + 2^1/_2 H_2O$

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,07 % | 55,13 % |
| H | 5,79 % | 5,79 % |
| S | 7,73 % | 7,56 % |

Zum Unterschied von dem beschriebenen sauren Sulfit des p-Rosanilins geht der hier beschriebene Körper in sehr verdünnter Lösung beim Behandeln mit Soda einen Moment in Lösung, um dann ebenfalls das neutrale Sulfit abzuscheiden.

### Krystallviolettbase und schweflige Säure.

1 gr. Krystallviolettbase wird in möglichst wenig Wasser suspendiert und gasförmige, schweflige Säure eingeleitet bis Lösung eingetreten ist. Nach längerem Stehen scheidet sich das Einwirkungsprodukt in schwach violett gefärbten, schönen Krystallen ab. Der Körper krystallisiert mit Krystallwasser, welches er beim

Liegen ziemlich leicht verliert; dabei erfolgt allmählich der Übergang in das chinoïde Salz, was sich durch intensive Färbung der Substanz zu erkennen gibt.

0,1444 gr. Substanz ergaben 0,3203 gr. $CO_2$, 0,0908 gr. $H_2O$ und 0,0773 gr. $BaSO_4$.
Für $C_{25}H_{31}N_3SO_3 + 2^1/_2 H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 60,24 % | 60,49 % |
| H 7,22 % | 7,04 % |
| S 7,47 % | 7,34 % |

### Malachitgrünbase und schweflige Säure.

Die Darstellung und das Verhalten des Einwirkungsproduktes der schwefligen Säure auf die Malachitgrünbase sind analog dem Körper aus Krystallviolettbase und schwefliger Säure. Die Substanz bildet in frischem Zustande schwach grün gefärbte Krystalle, welche sich nach und nach intensiver grün färben.

0,2027 gr. Substanz gaben 0,4594 gr. $CO_2$ und 0,1214 gr. $H_2O$.
Für $C_{23}H_{26}N_2SO_3 + 2^1/_2 H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 60,65 % | 60,47 % |
| H 6,81 % | 6,56 % |

0.2125 gr, Substanz gaben 0,5005 gr. $CO_2$, 0,1242 gr. $H_2O$ und 0,1135 gr. $BaSO_4$.
Für $C_{23}H_{26}N_2SO_3 + H_2O$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 64,48 % | 64,23 % |
| H 6,54 % | 6,55 % |
| S 7,47 % | 7,29 % |

Die Einwirkungsprodukte der schwefligen Säure auf Violett- und Grünbase gehen beim Behandeln mit Soda auch zunächst in chinoïde Körper über, denen aber bald die weitere Zersetzung unter Bildung der freien Base nachfolgt. In ähnlicher Weise verhalten sie sich beim Kochen mit Wasser. Wegen dieser geringen Beständigkeit der chinoïden neutralen Sulfite habe ich von einer Reindarstellung derselben absehen müssen.

## Neutrales Sulfit des p-Rosanilinblaus.

Salzsaures p-Rosanilinblau wird in Alkohol suspendiert; es ist darin sehr schwer löslich. Auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge geht die gebildete Base leicht in Lösung, wobei die Farbe der Flüssigkeit von blau in rotbraun umschlägt. Man filtriert die alkoholische Lösung und leitet schweflige Säure ein; neben anorganischen Salzen scheidet sich ein sehr schön krystallisierter, kupferglänzender Körper ab. Man behandelt nach dem Absaugen den Rückstand mit warmem Wasser, damit die anorganischen Bestandteile in Lösung gehen, saugt wieder ab und wäscht nochmals gut mit Wasser nach.

Die Analyse des Körpers ergab Resultate, welche auf das neutrale Sulfit des p-Rosanilinblaus stimmen:

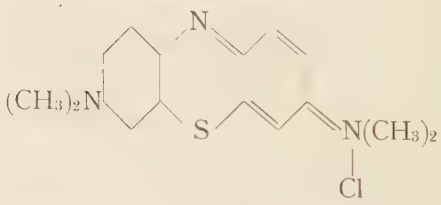
$$\left\{ C \begin{cases} C_6H_4 : N . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \end{cases} \right\}_2 . H_2SO_3$$

0,1289 gr. Substanz lieferten 0,3750 gr. $CO_2$ und 0,0664 gr. $H_2O$, 0,1832 gr. Substanz lieferten 0,0350 gr. $BaSO_4$.

Für $(C_{37}H_{29}N_3)_2 . H_2SO_3$

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 79,85 % | 79,34 % |
| H | 5,39 % | 5,77 % |
| S | 2,87 % | 2,63 % |

## Methylenblau.

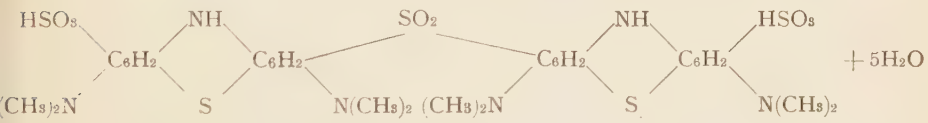



5 gr. Methylenblauchlorhydrat werden in ca. 150—200 $cm^3$ Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit versetzt und schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Man filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab und lässt die Lösung unverkorkt stehen. Nach einigen Stunden tritt völlige Entfärbung ein und nach mehreren

Tagen, wenn die überschüssige schweflige Säure verdunstet ist, beginnt allmählich die Ausscheidung sehr schön ausgebildeter, schwach gelb gefärbter Krystalle. Nachdem nach einigen weiteren Tagen die Krystallisation beendet ist, saugt man rasch ab und krystallisiert den Körper aus Wasser um. Die Substanz wird zuerst auf Thon, dann im Vacuumexsiccator getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt.

Der Körper nimmt nach und nach eine etwas intensivere blaugrüne Färbung an; er ist in heissem Wasser leicht löslich und wird aus der wässerigen Flüssigkeit durch einen Tropfen Natriumkarbonatlösung wieder abgeschieden (saures Natriumsalz); ein geringer Überschuss von Soda löst den Niederschlag wieder glatt auf. Die Substanz ist ferner in saurem und neutralem Natriumsulfit, sowie in Ammoniak leicht löslich.

Das Produkt aus Methylenblau und schwefliger Säure erwies sich durch mehrere Analysen als eine Sulfondisulfosäure $+5$ Krystallwasser:




Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1427 gr. Substanz lieferten 0,2258 gr. $CO_2$, 0,0708 gr. $H_2O$ und 0,1842 gr. $BaSO_4$;

II. 0,1894 gr. Substanz lieferten 0,3036 gr. $CO_2$ und 0,0910 gr. $H_2O$;

III. 0,1851 gr. Substanz lieferten 0,2950 gr. $CO_2$, 0,0922 gr. $H_2O$ und 0,2452 gr. $BaSO_4$;

IV. 0,1086 gr. Substanz lieferten 0,1741 gr. $CO_2$ und 0,0525 gr. $H_2O$;

V. 0,1260 gr. Substanz lieferten bei 16° und 711 mm. 10,9 $cm^3$ N.

Für $C_{32}H_{36}N_6S_5O_8 + 5H_2O$

| | | |
|---|---|---|
| Berechnet: | C | = 43,53 % |
| | H | = 5,21 % |
| | S | = 18,14 % |
| | N | = 9,52 % |

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 43,15 % | 43,17 % | 43,46 % | 43,72 % | — |
| H | 5,56 % | 5,38 % | 5,58 % | 5,42 % | — |
| S | 17,73 % | — | 18,20 % | — | — |
| N | — | — | — | — | 9,42 % |

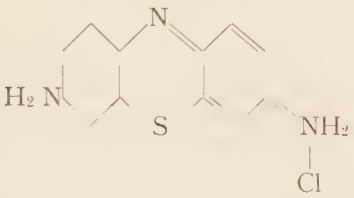
Durch Oxydation dieser Sulfondisulfosäure des Methylenblaus wurde ein neuer Farbstoff gewonnen, dessen Eigenschaften bereits im theoretischen Teile beschrieben sind. Zur Darstellung dieses Farbstoffes wurde die Sulfondisulfosäure in heissem Wasser gelöst und mit 50 %iger Natriumbichromatlösung genau ausoxydiert, bis ein Tropfen der ausgesalzenen Farbstofflösung, auf Filtrierpapier gebracht, im Auslauf weder auf Natriumbichromat noch auf ein Gemisch von salzsaurem p-Phenylendiamin und salzsaurem Anilin (Chromsäurereaktion) einen Anschlag gab. Der Farbstoff wurde heiss ausgesalzen, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Die bisher angeführten Schwefelbestimmungen wurden fast ausschliesslich nach der Methode von *Dennstedt* durchgeführt, nach welcher Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel gleichzeitig bestimmt werden können. Später benützte ich in vielen Fällen die Methode von *Carius* und wandte mich schliesslich folgendem einfachen und zuverlässigen Verfahren zu: Ein etwa 40 cm. langes und 1 cm. weites Bajonettrohr aus schwer schmelzbarem Glas wird mit einer ca. 8 cm. langen Schicht chemisch reiner Soda beschickt, die Substanz mit einer gleich grossen Menge Soda im Rohr gut gemischt und nach aussen eine weitere 8 cm. lange Schicht von Natriumkarbonat eingefüllt. Nun leitet man vom Bajonett aus einen ziemlich raschen Sauerstoffstrom durch das Rohr und erhitzt die letztgenannte Schicht ganz allmählich bis zur schwachen Rotglut; dann erhitzt man sehr vorsichtig die, die Substanz enthaltende Schicht und schliesslich die ganze Rohrfüllung solange auf schwache Rotglut, bis der ganze Inhalt rein weiss erscheint. Das Glas wird dabei nur ganz wenig angegriffen und die Spur allenfalls in Lösung gegangener Kieselsäure bewirkt keine Veränderung der Resultate. Die Verbrennung dauert ungefähr eine Stunde. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt quantitativ in ein Becherglas übergeführt, in Wasser gelöst und die Lösung zur Oxydation von noch etwa vorhandenem Natriumsulfit mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Man fil-

triert nun die Flüssigkeit heiss, säuert das Filtrat vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit heisser Chlorbariumlösung.

In einigen Fällen führte ich die Schwefelbestimmungen für dieselbe Substanz sowohl nach der Methode von *Carius*, als auch nach dem eben beschriebenen Verfahren durch und erzielte stets übereinstimmende Resultate, eine Tatsache, welche offensichtlich für die Zuverlässigkeit der Methode spricht.

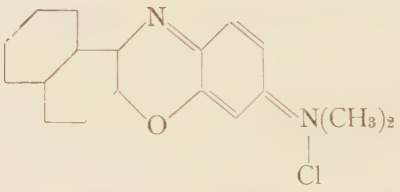
**Lauth'sches Violett.**




Wie ich schon im theoretischen Teile erwähnt habe, ist es mir nicht gelungen eine genügende Menge des Farbstoffes zu gewinnen, um daraus den, dem Produkt aus Methylenblau und schwefliger Säure analogen Körper darstellen zu können. Ich musste mich daher auf einen Versuch mit einer geringen Menge des Farbstoffes beschränken, welcher mir aber deutlich die Tatsache zeigte, dass auch das *Lauth*'sche Violett durch schweflige Säure unter gleichen Erscheinungen reduziert wird, wie dies beim Methylenblau der Fall war. Das *Lauth*'sche Violett stellte ich auf folgende Weise her: 5,4 gr. p-Phenylendiaminchlorhydrat und 3,9 gr. salzsaures Anilin wurden zusammen in Wasser gelöst, die Lösung auf ca. 1 l. verdünnt und 12 $cm^3$ 50 %ige Natriumbichromatlösung auf einmal zugesetzt. Zur vollständigen Bildung des Indamins wurde die Lösung ca. $^1/_4$ Stunde stehen gelassen, hierauf anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung völlig gesättigt war, mit Salzsäure stark angesäuert und nun mit Natriumbichromatlösung ausoxydiert, bis auf einen weiteren Zusatz von Chromlösung die Intensität der Färbung nicht mehr zunahm. Dann wurde die Farbstofflösung zum Sieden erhitzt, filtriert, die überschüssige Säure mit Sodalösung abgestumpft und nach vorsichtigem Eindunsten der Farbstoff ausgesalzen. Nach einer grossen Anzahl solcher

Ansätze krystallisierte ich die gewonnenen Ausbeuten zusammen aus Wasser um und erhielt so eine geringe Menge des reinen, gut krystallisierten Farbstoffs.

**Neublau oder Meldola's Blau.**




10 gr. Neublau oder Meldolablau wurden in der ca. 20 fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, mit Natriumbisulfit versetzt und bis zur Sättigung schweflige Säure eingeleitet. Die Lösung entfärbte sich bald und es schied sich eine harzige Masse aus, welche nach anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade und nochmaligen Sättigen der Lösung mit schwefliger Säure krystallinisch wurde. Nach dem Absaugen wurde der dunkelbraune Rückstand aus sehr viel Wasser, welches mit Natriumbisulfit versetzt wurde, umkrystallisiert.

Das gereinigte Produkt ist völlig farblos und sehr schön krystallisiert; es ist in Wasser, Alkohol, Natriumkarbonat und Ammoniak sehr schwer löslich.[1])

Die Analyse ergab für den Körper die Konstitution einer Monosulfosäure der Leukobase des Neublaus + $1^1/_2$ Krystallwasser.

I. 0,2116 gr. Substanz lieferten 0,4386 gr. $CO_2$ und 0,0922 gr. $H_2O$
II. 0,1558 gr. Substanz lieferten 0,3222 gr. $CO_2$ und 0,0674 gr. $H_2O$
III. 0,2488 gr. Substanz lieferten 0,1531 gr. $BaSO_4$

Für $C_{18}H_{16}N_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C = 56,39 % | 56,53 % | 56,40 % | — |
| H = 4,96 % | 4,88 % | 4,85 % | — |
| S = 8,35 % | — | — | 8,45 % |

[1]) Die hochmolekularen und basische Gruppen enthaltenden Leukomonosulfosäuren sind fast ausnahmsweise in verdünnten Alkalien nur spurweise löslich, so z. B die schon längst bekannte Leukomalachitgrün-monosulfosäure.

$H_2O$-Bestimmung: Die Substanz wurde mehrere Stunden bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2641 gr. Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0188 gr.

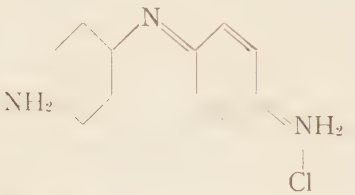
Berechnet für $1^1/_2$ $H_2O$: 7,05 %. Gefunden: 7,12 %.

Das Produkt enthielt stets geringe Mengen von Asche, welche zweifellos von einer minimalen Beimengung des sehr schwer löslichen Natriumsalzes herrührt.

0,2863 gr. Substanz ergaben 0,0025 gr. $Na_2SO_4$, welches einem Gehalt von 0,28 % Na der Substanz entspricht.

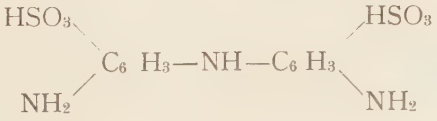
**Phenyl-Indamin.**

*(Phenylenblau).*




1,8 gr. p-Phenylendiaminchlorhydrat und 1,3 gr. salzsaures Anilin wurden zusammen in ca. 150 $cm^3$ Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 4 $cm^3$ 50 %ige Natriumbichromatlösung zugesetzt. Die Oxydation erfolgt in der Kälte nur langsam und es ist daher unzweckmässig, die Lösung mit Eis zu kühlen. Zur völligen Bildung des Indamins wurde die Farbstofflösung $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde bei einer Temperatur von 5 10° stehen gelassen und nun mit Natriumbisulfit versetzt, worauf sofortige Entfärbung eintrat. Die Flüssigkeit wurde aufgekocht, vom ausgeschiedenen Chromschlamm abgesaugt und das Filtrat in der Hitze mit 20 %iger Schwefelsäure im Überschuss versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich fein krystallinische, farblose, glänzende Blättchen ab, welche aus heissem Wasser, dem etwas Natriumbisulfit zugesetzt war, umkrystallisiert wurden.

Der Körper ist in Natriumkarbonat und Ammoniak sehr leicht löslich und erwies sich durch die Analyse als p-Diamidodiphenylamindisulfosäure:

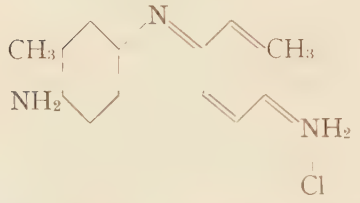


0,1451 gr. Substanz ergaben 0,2122 gr. $CO_2$ und 0,0535 gr. $H_2O$
0,1553 gr. Substanz ergaben 0,1969 gr. $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_{13}N_3S_2O_6$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 40,11 % | 39,88 % |
| H = 3,62 % | 4,13 % |
| S = 17,82 % | 17,41 % |

**Ditolyl-Indamin.**



Zur Darstellung dieses Indamins reduzierte ich salzsaures Amidoazotoluol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, filtrierte und dampfte den Alkohol auf dem Wasserbad ab. Dann neutralisierte ich die Reduktionsflüssigkeit mit Natriumkarbonat bis zum Verschwinden der saffrosinsauren Reaktion, stellte die Lösung nach nochmaligem Filtrieren auf ein bestimmtes Volumen ein und berechnete den Gehalt an p-Toluylendiamin und o-Toluidin auf das angewandte Amidoazotoluol. Den genauen Gehalt der Lösung ermittelte ich durch einige Oxydationsversuche, indem ich eine gemessene Menge auf ein geeignetes Volumen verdünnte und mit 50 % iger Natriumbichromatlösung ausoxydierte, bis ein Tropfen der ausgesalzenen Indaminlösung auf Filtrierpapier gebracht, im Auslauf weder auf Natriumbichromatlösung, noch auf die Lösung eines Gemisches von salzsaurem p-Phenylendiamin und Anilin eine Färbung gab. Aus der verbrauchten Menge Chromlösung konnte ich dann den wirklichen Gehalt feststellen. Die Lösung enthielt in 25 $cm^3$ Flüssigkeit 1,9 gr. ($= {}^1/_{100}$ Grammmol.) p-Toluylendiamin und 1,4 gr. o-Toluidin, welche zur Oxydation 4 $cm^3$ 50 %ige Natriumbichromatlösung erforderten. Ein geringer Überschuss an Chrom wirkt zerstörend auf die Indamine ein und ist daher sorgfältig zu vermeiden. Die Tüpfelprobe wurde auch im Folgenden in derartigen Fällen allgemein angewandt.

Die Reduktion des Ditolylindamins mit Natriumbisulfit geschieht in gleicher Weise wie beim einfachen Indamin, dem Phenylenblau; auch die Konstitution, das Aussehen und Verhalten des Reduktionsproduktes sind völlig analog der Disulfosäure jenes Indamins.

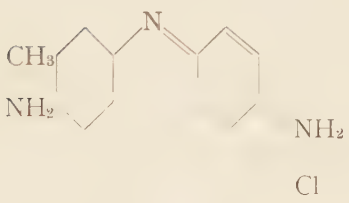
Die Analyse dieser p-Diamidoditolylamindisulfosäure ergab folgende Zahlen:

0,1386 gr. Substanz lieferten 0,2198 gr. $CO_2$ und 0,0598 gr. $H_2O$, 0,2606 gr. Substanz ergaben 0,3044 gr. $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_{17}N_3S_2O_6$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 43,41 % | 43,25 % |
| H = 4,39 % | 4,83 % |
| S = 16,53 % | 16,04 % |

**Phenyltolyl-Indamin.**




Dieses Indamin wurde durch Zusammenoxydieren von salzsaurem p-Phenylendiamin und o-Toluidinchlorhydrat dargestellt. Bezüglich der Darstellung und des Verhaltens des Reduktionsproduktes gilt wörtlich dasselbe wie für die beiden andern Indamine.

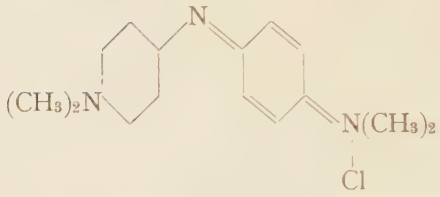
Die Analyse der p-Diamidophenyltolylamindisulfosäure lieferte folgende Zahlenwerte:

0,1318 gr. Substanz ergaben 0,2002 gr. $CO_2$ und 0,0507 gr. $H_2O$, 0,1402 gr. Substanz ergaben 0,1718 gr. $BaSO_4$.

Für $C_{13}H_{15}N_3S_2O_6$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 41,82 % | 41,43 % |
| H = 4,02 % | 4,31 % |
| S = 17,15 % | 16,83 % |

**Tetramethyl-Indamin.**
*(Bindschedler's Grün.)*



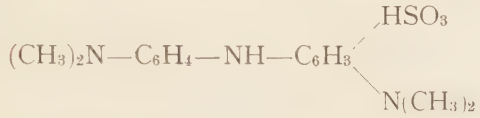

Durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin in wässeriger Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure stellte ich mir eine Lösung von p-Amidodimethylanilin her, in gleicher Weise wie dies beim Ditolylindamin für die Toluylendiaminlösung näher beschrieben ist.

Ein bestimmtes Volumen von bekanntem Gehalt einer solchen Lösung wird mit der äquivalenten Menge salzsaurem Dimethylanilin versetzt, auf ein geeignetes Volumen verdünnt und mit 50 %iger Natriumbichromatlösung oxydiert. — Im vorliegenden Falle verwendete ich eine Diaminlösung, welche in 90 cm³ Flüssigkeit 2,08 gr. (= $^1/_{100}$ Grammmol.) Amidodimethylanilinchlorhydrat enthielt. Von dieser Lösung versetzte ich 90 cm³ mit 5 cm³ salzsaurem Dimethylanilin ($^1/_{100}$ Mol. = 1,57 gr. enthaltend), verdünnte auf 200 cm³ und gab auf einmal 4 cm³ 50 %ige Natriumbichromatlösung zu. — Nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorzinkdoppelsalz des *Bindschedler*'schen Grüns in sehr schönen, kupferglänzenden Krystallen ab. Sollte sich bei der Oxydation Chromschlamm abscheiden, was an dem stumpfen Glanze der Ausscheidung bei einiger Übung leicht zu erkennen ist, so bringt man diesen durch etwas Salzsäure in Lösung.

5 gr. des Farbstoffes wurden in 150—200 cm³ Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit versetzt und schweflige Säure eingeleitet bis völlige Entfärbung eingetreten war. Nun wurde die Flüssigkeit auf mässige Temperatur erhitzt, mit konz. Ammoniak oder besser mit Natriumkarbonatlösung im Überschuss versetzt und noch heiss von dem ausgeschiedenen Schlamm abfiltriert. Das Filtrat wurde in der Wärme mit Essigsäure schwach angesäuert, worauf sich beim Erkalten sehr schöne, farblose, glänzende Krystalle abschieden. Das Produkt wurde zur Reinigung in Wasser suspendiert und in der Hitze soviel Natriumkarbonatlösung zugegeben, dass der Körper

eben in Lösung ging; die filtrierte Flüssigkeit wurde dann wieder mit Essigsäure schwach angesäuert. Die Substanz ist in einem geringen Überschuss verdünnter Säuren sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab für den Körper die Konstitution einer Tetramethyl-p-diamidodiphenylaminmonosulfosäure:



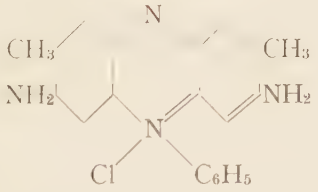
0,1312 gr. Substanz lieferten 0,2746 gr. $CO_2$ und 0,0766 gr. $H_2O$, 0,1648 gr. Substanz lieferten 0,1124 gr. Ba $SO_4$.

Für $C_{16}H_{21}N_3SO_3$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 57,31 % | 57,08 % |
| H = 6,27 % | 6,54 % |
| S = 9,55 % | 9,37 % |

Die Schwefelbestimmungen der Reduktionsprodukte der Indamine wurden sämtlich im Bombenrohr ausgeführt.

**Tolusafranin.**



5 gr. Tolusafraninchlorhydrat wurden in 150—200 $cm^3$ Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Natriumbisulfit versetzt und unter Erwärmen anhaltend schweflige Säure eingeleitet. Die Lösung wurde nicht entfärbt; selbst bei tagelangem Stehen der mit schwefliger Säure gesättigten Lösung trat keine Reduktion ein. Beim Erkalten schied sich ein gut krystallisierter Körper aus, welcher aus heissem, mit Natriumbisulfit versetztem Wasser umkrystallisiert wurde.

Mehrfache Analysen ergaben für den Körper die stets gleichbleibende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(C_{20}H_{19}N_4)_2\,SO_3 \\ 2\,(C_{20}H_{19}N_4\,.\,HSO_4)\end{matrix}\right\} + 9\,H_2O$$

Die Substanz wurde exsiccatortrocken analysiert.

I. 0,1556 gr. Substanz ergaben 0,3219 gr. $CO_2$ und 0,0831 gr. $H_2O$.

II. 0,1985 gr. Substanz ergaben 0,4116 gr. $CO_2$ und 0,1085 gr. $H_2O$.

Für obige Formel

| Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 56,60 % | 56,42 % | 56,55 % |
| H = 5,66 % | 5,98 % | 6,12 % |

S-Bestimmungen im Bombenrohr:

I. 0,2473 gr. Substanz lieferten 0,0948 gr. $BaSO_4$

II. 0,2326 gr. Substanz lieferten 0,0916 gr. $BaSO_4$

| Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| S = 5,66 % | 5,25 % | 5,37 % |

S-Bestimmung nach der $Na_2CO_3$-Methode:

0,2239 gr. Substanz ergaben 0,0948 gr. $BaSO_4$

Gefunden: 5,81 %

$H_2SO_4$-Bestimmungen[1]):

I. 0,3075 gr. Substanz ergaben 0,0926 gr. $BaSO_4$

II. 0,1418 gr. Substanz ergaben 0,0424 gr. $BaSO_4$

| Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ = 11,55 % | 12,66 % | 12,55 % |

Krystallwasserbestimmung: 0,5675 gr. Substanz, bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0534 gr.

Berechnet für $9H_2O$: 9,55 %. Gefunden: 9,41 %.

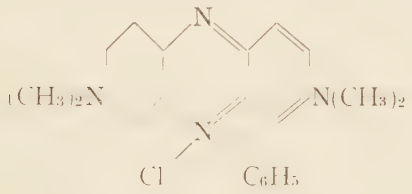
Die getrocknete Substanz nimmt äusserst leicht wieder Wasser auf.

Bezüglich der für $H_2SO_4$ gefundenen Werte möchte ich an dieser Stelle bemerken, dass direkte Schwefelsäurebestimmungen in Farbstofflösungen durch verschiedene Umstände sehr erschwert werden, weshalb die Resultate an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Selbst wenn man in sehr verdünnter Lösung arbeitet, lässt

[1]) Der Farbstoff wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit heisser Chlorbariumlösung versetzt.

sich die Fällung in der gefärbten Flüssigkeit nicht verfolgen. Ferner fällt, zufolge einer allgemeinen Eigenschaft der Safranine, in sauren Lösungsmitteln ungleich schwerer löslich zu sein als in neutralen, beim Ansäuern mit Salzsäure stets ein Teil des Farbstoffes aus, welcher beim Erhitzen und eventuellem weiteren Verdünnen wieder in Lösung geht, beim Fällen mit Chlorbarium aber sich in geringen Mengen wieder ausscheidet. Bei schwer löslichen Farbstoffen, wie z. B. beim Indulin, liefert eine direkte Schwefelsäurebestimmung überhaupt keine zuverlässigen Resultate.

**Tetramethylphenosafranin.**




Das Tetramethylphenosafraninchlorhydrat, welches zuerst von *Bindschedler*[1]) durch Oxydation von Dimethylphenylengrün und Anilinacetat erhalten wurde, stellte ich mir folgendermassen her: 7,2 gr. Chlorzinkdoppelsalz des *Bindschedler'schen* Grüns, dessen Darstellung ich bereits beschrieben habe, wurden in ca. 500 cm³ Wasser gelöst, die Lösung von 1,3 gr. Anilinchlorhydrat zugegeben, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt und auf einmal mit 4 cm³ 50 %iger Natriumbichromatlösung versetzt. In einigen Fällen erfolgte die Oxydation sofort, wobei die grüne Farbe der Lösung in rot umschlug, in einigen anderen Fällen erst auf Zusatz von Salzsäure, eine Tatsache, für die ich mir keine Erklärung bilden konnte. Die Farbstofflösung wurde heiss abgesaugt, das Filtrat ausgesalzen und der Farbstoff aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Nach der oben erwähnten Darstellungsweise erhielt *Bindschedler* das Tetramethylphenosafraninchlorhydrat, welches er als eine sehr hygroskopische, schwer zu analysierende Substanz beschreibt. Das Produkt, welches ich darstellte, erwies sich durch die Analyse als das Chlorzinkdoppelsalz des Chlorhydrats, ein gut krystallisierter und beständiger Körper von der Zusammensetzung:

[1]) Diese Berichte 16, 865 (1883).

$(C_{22}H_{22}N_4 . HCl)_2 ZnCl_2$

I. 0,1321 gr. Substanz gaben 0,2852 gr. $CO_2$ und 0,0614 gr. $H_2O$.

II. 0,1884 gr. Substanz gaben 0,4113 gr. $CO_2$ und 0,0909 gr. $H_2O$.

III. 0,1258 gr. Substanz gaben 0,0208 gr. $ZnSO_4$.

Für obige Formel

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C = 59,26 % | 58,88 % | 59,54 % | — |
| H = 5,16 % | 5,21 % | 5,41 % | — |
| Zn = 7,29 % | — | — | 6,68 % |

Das Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethylphenosafraninchlorhydrats wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Natriumbisulfit versetzt und in die heisse Flüssigkeit schweflige Säure eingeleitet. Noch während des Einleitens schied sich ein gut krystallisierter Körper aus, welcher sich aber nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser als fast unverändertes Chlorzinkdoppelsalz erwies, welches aus saurer Lösung mit 3 Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

0,1510 gr. Substanz ergaben 0,3174 gr. $CO_2$ und 0,0702 gr. $H_2O$,

0,2210 gr. Substanz ergaben 0,0163 gr. $BaSO_4$

$H_2SO_4$-Bestimmung: 0,1995 gr. Substanz lieferten 0,0020 gr. $BaSO_4$

$H_2O$-Bestimmung: 0,1965 gr. Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0075 gr.

Für $(C_{22}H_{22}N_4 . HCl)_2 ZnCl_2 + 3 H_2O$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 56,89 % | 57,32 % |
| H = 5,60 % | 5,21 % |
| S = – | 1,01 % |
| $H_2SO_4$ – | 0,42 % |
| $H_2O$ 3,88 % | 3,82 % |

Die Substanz hinterliess, wie zu erwarten war, Asche (Zn); das Chlor wurde qualitativ in erheblichen Mengen nachgewiesen.

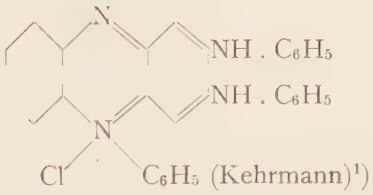
Die Tatsache, dass die Reaktion des tetramethylierten Safranins mit schwefliger Säure und Natriumbisulfit nicht gleich leicht erfolgt, wie beim Tolusafranin, lässt sich darauf zurückführen, dass das Chlorzinkdoppelsalz in saurer Flüssigkeit sehr schwer löslich ist und dass daher die Abscheidung der Umsetzung vorausläuft. Erst bei längerer Einwirkung oder beim Kochen mit Natriumbisulfit erfolgt eine vollkommenere Umsetzung, wie die folgenden Bestimmungen von Produkten verschiedener Einwirkungsdauer erkennen lassen:

I. 0,1442 gr. Substanz ergaben 0,0382 gr. $BaSO_4$
II. 0,1977 gr. Substanz ergaben 0,0563 gr. $BaSO_4$
III. 0,1934 gr. Substanz ergaben 0,0774 gr. $BaSO_4$

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| | 3,63 % | 3,91 % | 5,49 % |

Die letzte S-Zahl würde einem Körper von analoger Zusammensetzung wie die beim Tolusafranin angeführte, entsprechen.

**Phenyl-Indulin.**




(Kehrmann)[1])

Das von der Firma *Dahl & Cie.* als Indulin B bezogene Produkt wurde durch seinen Schmelzpunkt 231° identifiziert als Phenylindulin von der Zusammensetzung $C_{30}H_{22}N_4 . HCl$.

5 gr. Indulin wurden in ca. 150 $cm^3$ Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, mit Natriumbisulfit versetzt und schweflige Säure eingeleitet. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit gehen die abgeschiedenen anorganischen Bestandteile in Lösung; der ausgefällte Körper wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und exsiccatortrocken analysiert.

Die Analyse ergab für den Körper folgende Konstitution:

$$\left.\begin{matrix}(C_{30}H_{23}N_4)_2\ SO_3 \\ 2(C_{30}H_{23}N_4 . HSO_4)\end{matrix}\right\} + 6\,H_2O$$

[1]) B. Berichte 30, 2626 (1897)

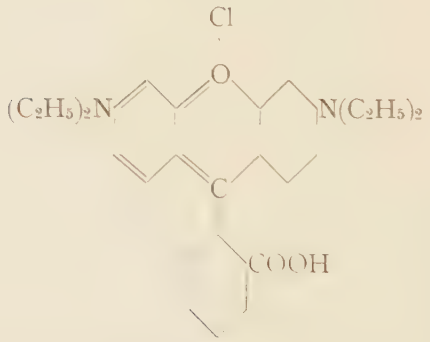
I. 0,1542 gr. Substanz lieferten 0,3825 gr. $CO_2$
und 0,0634 gr. $H_2O$
S-Bestimmung im Bombenrohr:
II. 0,1375 gr. Substanz lieferten 0,0449 gr. $BaSO_4$
S-Bestimmung nach der $Na_2CO_3$-Methode
III. 0,2458 gr. Substanz lieferten 0,0843 gr. $BaSO_4$.
Für obige Formel

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C = 67,35 % | 67,65 % | — | — |
| H = 4,96 % | 4,60 % | | |
| S = 4,49 % | — | 4,48 % | 4,71 % |

Krystallwasserbestimmung: 0,1565 gr. Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0078 gr.

Berechnet für $6\,H_2O$: 5,05 %. Gefunden: 4,98 %.

**Rhodamin.**




5 gr. Rhodamin wurden in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und bis zur Sättigung schweflige Säure eingeleitet. Auf Zusatz von Natriumbisulfit schied sich ein sehr schön krystallisierter Körper ab, welcher abgesaugt und mit schwefligsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wurde.

Die exsiccatortrockene Substanz ergab durch die Analyse folgende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(C_{28}H_{31}N_2O_3)_2SO_3 \\ 2\,(C_{28}H_{31}N_2O_3.HSO_4)\end{matrix}\right\} + 8\,H_2O$$

0,1613 gr. Substanz lieferten 0,3639 gr. $CO_2$ und 0,0906 gr. $H_2O$,
S-Bestimmung nach der $Na_2CO_3$-Methode:
0,2158 gr. Substanz ergaben 0,0644 gr. $BaSO_4$,
$H_2SO_4$-Bestimmung:
0,2507 gr. Substanz ergaben 0,0507 gr. $BaSO_4$,
$H_2O$-Bestimmung: 0,3312 gr. Substanz, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0222 gr.

Für obige Formel

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 61,37 % | 61,86 % |
| H = 6,48 % | 6,26 % |
| S = 4,38 % | 4,22 % |
| $H_2SO_4$ = 8,95 % | 8,49 % |
| $H_2O$ = 6,58 % | 6,70 % |

## Zusammenstellung der Resultate.

Durch schweflige Säure werden

### I. Reduziert.

**a. Indamine.**

1. Phenyl-Indamin zu p-Diamidodiphenylamindisulfosäure.
2. Ditolyl-Indamin zu p-Diamidoditolylamindisulfosäure.
3. Phenyltolyl-Indamin zu p-Diamidophenyltolylamindisulfosäure.
4. Tetramethyl-Indamin zu Tetramethyl-p-diamidodiphenylaminmonosulfosäure. *(Bindschedler's Grün)*

**b. Thiazine und Oxazine.**

1. Methylenblau zur Sulfondisulfosäure des Leukomethylenblau.
2. Lauth'sches Violet.
3. Neublau oder Meldolablau zur Monosulfosäure der Leukobase des Neublau.

## II. Nicht reduziert,

unter Bildung von gefärbten Sulfiten (mit nachträglichem Übergang in Sulfate).

**a. Safranine.**

1. Tolusafranin.
2. Tetramethylphenosafranin.

**b. Induline.**

Phenyl-Indulin.

**c. Rhodamine.**

Rhodamin B.

## III. Nicht reduziert,

unter Bildung farbloser, saurer Sulfite (mit Überführbarkeit in gefärbte Sulfite), die

**Triphenylmethanfarbstoffe.**

### 1. p-Rosanilin.

| Farblose Produkte überführbar in: | Gefärbte Produkte. |
|---|---|
| Triaminotryphenylcarbinol-leukoexosulfosäure (?) Saures Sulfit | Neutrales Sulfit |

### 2. Krystallviolet.

| | |
|---|---|
| Leukoexosulfosäure (?) | Nicht rein darstellbar. |

### 3. Malachitgrün.

| | |
|---|---|
| Leukoexosulfosäure (?) | Nicht rein darstellbar. |

### 4. p-Rosanilinblau.

| | |
|---|---|
| Nicht dargestellt. | Neutrales Sulfit |

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium von *Dr. H. Weil* in München unternommen und im physik.-chemischen Institut der Universität Giessen beendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern

HERRN DR. HUGO WEIL,

auf dessen Veranlassung ich diese Untersuchungen unternommen habe, sowie

HERRN PROF. DR. K. ELBS

meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die mir dabei in reichlichem Masse bewiesene Aufmerksamkeit und Unterstützung.

# Lebenslauf.

Ich, Karl Dürrschnabel, Sohn des Küfermeisters Robert Dürrschnabel, geboren in Basel am 10. Februar 1883, besuchte bis September 1900 die Oberrealschule meiner Vaterstadt. Nachdem ich die Reifeprüfung bestanden hatte, wandte ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, im Besonderen der Chemie zu und studierte in der Folge an den Universitäten Basel, Zürich, München und Giessen. In Basel bestand ich die, analog den deutschen Verbandsexamen eingeführten Vorprüfungen in anorganischer und organischer Chemie. Vom Mai 1905 bis Mai 1906 arbeitete ich im Laboratorim von Dr. H. Weil in München die vorliegende Dissertation aus, welche ich im Sommer-Semester 1906 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen beendete.